

Über Reaktionen von 4H-Thiapyran und Thiapyryliumsalzen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Manfred Soyka
aus Jürgen/Ostpr.

Marburg 1967

Über Reaktionen von 4H-Thiapyran und Thiapyryliumsalzen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Manfred Soyka

aus Jürgen/Ostpr.

Marburg 1967



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am: 24.4.1967

Tag der mündlichen Prüfung: 3.5.1967

Berichterstatter: Prof.Dr.K.Dimroth

Mitberichterstatter: Prof.Dr.H.Böhme

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I N H A L T

THEORETISCHER TEIL	Seite
Kapitel I. Reaktionen von 4H-Thiapyran	1
I.1 Einleitung und Problemstellung	1
I.2 Versuche zur Synthese von Thiopinderivaten	3
I.3 Beschreibung und Diskussion der Versuche	4
I.3,1 Synthese des 4H-Thiapyrans (<u>18</u>)	4
I.3,2 Umsetzung von 4H-Thiapyran (<u>18</u>) mit Dichlorcarben	7
I.3,3 Darstellung der Sulfone von 2-Thia-7,7- dichlor-norcaren (<u>26</u>) und 2-Thia-4,4-8,8 tetrachloro-tricyclo-octan (<u>27</u>)	12
I.3,4 Dehydrohalogenierungsversuche	15
Kapitel II. Reaktionen mit Thiapyryliumsalzen	16
II.1 Bekannte Synthesen und Reaktionen von Thiapyryliumsalzen	16
II.2 Reaktionen von Thiapyryliumsalzen mit Nitromethan	20
II.3 Reaktionen von Thiapyryliumsalzen mit Phenylnitromethan	25
II.4 Diskussion des Reaktionsmechanismus	31
III. Zusammenfassung	34
EXPERIMENTELLER TEIL	
1.) Isolierung von wasserfreiem Glutardialdehyd	36
2.) Ringschluß zum α, α' -Dichlortetrahydrothia- pyran (<u>20</u>)	37
3.) Darstellung des 4H-Thiapyran (<u>18</u>)	38
4.) Umsetzung von 4H-Thiapyran mit Dichlorcarben	39
5.) Isolierung von 2-Thia-4,4-8,8-tetrachlor- tricyclo-(5,1, $o^{3,5}, o^{1,7}$)-octan (<u>27</u>)	40
6.) Versuche zur Dehydrohalogenierung von 2-Thia- 7,7-dichlornorcaren	41

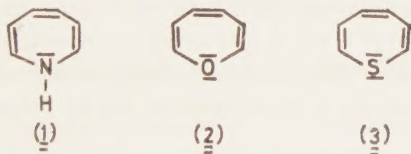
7.) 7,7-Dichlor-2,2-dioxo-2-thia-norcaren (<u>31</u>)	41
8.) 4,4,8,8-Tetrachlor-2,2-dioxo-2-thia-tricyclo (5,1,0,o ^{3,5})-octan (<u>32</u>)	42
9.) 1,3,5-Triphenyl-benzol (<u>52</u>)	42
10.) 1,2,3,5-Tetraphenyl-benzol (<u>57</u>)	43
11.) 1,3-Di-(p-methoxyphenyl)-5-phenyl-benzol (<u>54</u>)	44
12.) 1,3-Di-(p-methoxyphenyl)-2,5-di-phenyl-benzol (<u>55</u>)	45
13.) Vergleichssubstanz 1,3-Di-(p-methoxyphenyl)- 2,5-di-phenyl-benzol	45
14.) 1,3-Di-methyl-5-mercaptomethyl-benzol (<u>56</u>)	47
LITERATUR	48

T H E O R E T I S C H E R T E I L

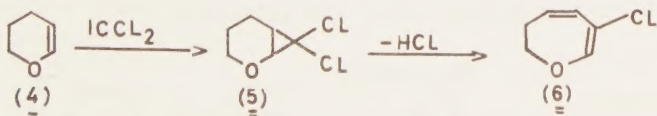
Kapitel I. Reaktionen von 4H-Thiapyran¹⁾, x)

I.1 Einleitung und Problemstellung

Im ersten Teil der Dissertation habe ich mich mit Versuchen zur Synthese einfacher Thiopinderivate beschäftigt. Zu Beginn dieser Arbeit war noch keiner der drei ungesättigten heterocyclischen Siebenringe mit einem Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom, das Azepin (1), Oxepin (2) und Thiopin (3) bekannt. Sie alle haben erhebliches Interesse für die theoretische, organische Chemie.



Im Marburger Institut hatte W.Kinzebach²⁾ versucht, durch Ringerweiterung aus einem 4H-Pyran ein Oxepinderivat zu erhalten. Den Versuchen lag eine Arbeit von E.E.Schweizer und W.E.Parham³⁾ zugrunde, denen es gelungen war, Dichlorcarben an Dihydropyran (4) zu addieren.



x) In dieser Arbeit wird Schwefel, wenn er als Ringatom vorkommt, mit "Thia" bezeichnet, anderenfalls mit "Thio".

Durch Behandeln des 1,1-Dichlor-cyclopropanderivates (5) mit Chinolin bei 140° konnten sie unter Abspaltung von einem Mol Chlorwasserstoff eine Ringerweiterung zum Chlor-dihydro-oxepin (6) erreichen.

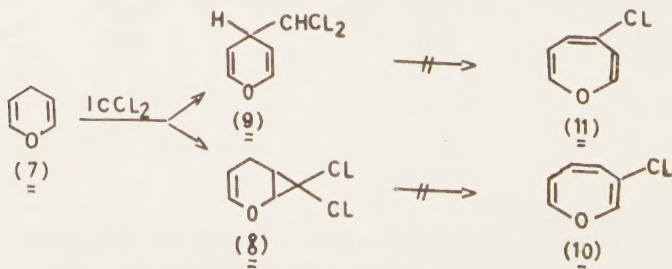
Bei der Übertragung dieses Reaktionsweges auf das 4H-Pyran waren zwei Schwierigkeiten zu überwinden:

- 1.) Es mußte ein geeigneter Weg gefunden werden, um das sehr empfindliche 4H-Pyran ausreichend als Ausgangsmaterial herzustellen.
- 2.) Die Erzeugung von Dichlorcarben, die E.E.Schweizer und W.E.Parham durch Einwirken von Natriumalkoholat auf Trichlor-essigsäureäthylester vorgenommen hatten, mußte wegen der großen Empfindlichkeit des 4H-Pyrans gegen Säuren und Basen, in einem indifferenten Milieu erfolgen.

Beides gelang W.Kinzebach. 4H-Pyran ließ sich durch Verbessern der Vorschrift von J.Strating, J.H.Keijer, E.Molenaar und L.Brandsmas⁴⁾ aus der käuflichen, wässrigen Lösung von Glutardialdehyd in befriedigender Weise präparativ gewinnen.

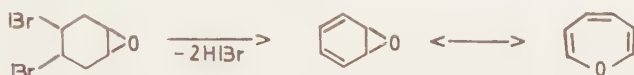
Die Herstellung von Dichlorcarben in neutralem Milieu konnte nach M.W.Wagner, H.Kloosterziel und S.van der Ven⁵⁾ durch Thermolyse von reinem Natrium-trichloracetat in 1,2-Dimethoxyäthan bei $70-80^{\circ}$ erreicht werden.

Auf diesem Weg gewann W.Kinzebach sowohl das Additionsprodukt 8 von Dichlorcarben an eine der beiden Doppelbindungen des 4H-Pyrans (7) als auch das Einschleibungsprodukt 9 in eine der C-H-Bindungen am C_4 des 4H-Pyrans.



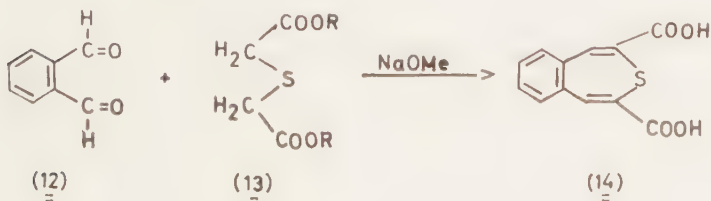
Leider war es nicht möglich, aus einer der beiden Verbindungen 8 und 9 durch Ringerweiterung Chloroxepin zu erhalten.

Das Additionsprodukt 8 erwies sich gegenüber Basen als äußerst stabil. 9 hingegen war so empfindlich, daß keine definierte Verbindung erhalten werden konnte. Schließlich gelang es E.Vogel, R.Schubert und W.A.Böll⁶⁾ auf einem ganz anderen Wege das Oxepin selbst zu erhalten und dessen Eigenschaften zu studieren.

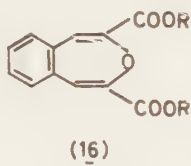
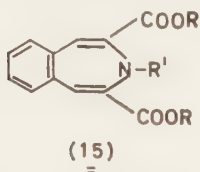


I.2 Versuche zur Synthese von Thiepinderivaten

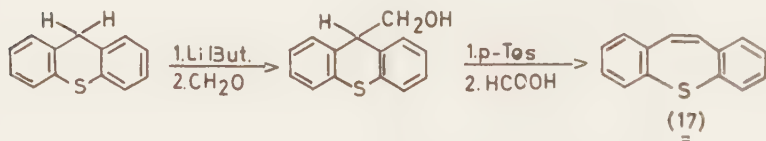
Bevor ich auf meine Versuche zur Übertragung der Experimente von W.Kinzebach in der 4H-Pyran-Reihe auf das 4H-Thiapyran eingehe, sei ein ganz kurzer Überblick über bisher bekannte Verbindungen der Thiepin-Reihe gegeben. Als erstem gelang G.Scott⁷⁾ und später auch K.Dimroth und G.Lenke⁸⁾ die Darstellung einer Verbindung, die das Thiepin-system enthält. Sie kondensierten o-Phthaldialdehyd (12) mit Thioglykoleessigsäurebisäthylester (13) im alkalischen Medium und erhielten in 22%iger Ausbeute 4,5 Benzthiepin-2,7-dicarbonsäure (14)



Diese Verbindung ist insofern von Interesse, als sie einen Vergleich mit den von K.Dimroth und H.Freyschlag⁹⁾ dargestellten Heteroanalogen des Stickstoffs 15 und des Sauerstoffs 16 gestattet.



So nimmt z.B. die Beständigkeit in dieser Reihe beim Übergang vom Sauerstoff zum Stickstoff und Schwefel stark ab. Dibenzo-thiepin (17) konnte E.D.Bergmann¹⁰⁾ aufbauen.



Andere, in der Literatur beschriebenen Versuche, schlugen durchweg fehl.

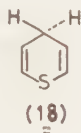
I.3 Beschreibung und Diskussion der Versuche

I.3,1 Synthese des 4H-Thiapyrans (18)

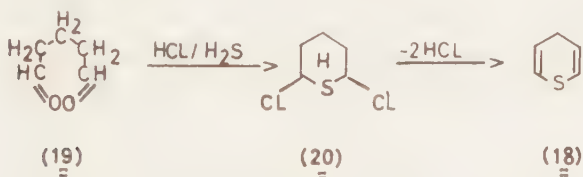
Ich selbst versuchte nun, in Analogie zu den Versuchen von W.Kinzebach, ausgehend vom 4H-Thiapyran (18) durch eine Carbenreaktion Zwischenprodukte zu erhalten, die möglicher-

weise durch Ringerweiterung in Thiepin-Derivate überzuführen sind.

Als erstes mußte eine geeignete Synthese für das 4H-Thiapyran (18) gefunden werden.



Dieses war zwar 1962 von J.Strating, J.H.Keijer, E.Molenaar und L.Brandsma⁴⁾ aus Glutardialdehyd (19), Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff dargestellt und beschrieben worden, aber die Angaben sind so knapp und ungenau, daß es mir zunächst große Schwierigkeiten bereitete, das gesuchte 4H-Thiapyran (18) zu erhalten.



Ich fand schließlich, daß drei Faktoren für eine erfolgreiche Synthese wichtig sind.

- 1) Der eingesetzte Glutardialdehyd (19) muß frisch destilliert und völlig trocken sein.
- 2) Die zugeführte Menge Schwefelwasserstoff muß genau kontrolliert werden und darf nicht mehr als ein Mol pro Mol Aldehyd betragen.
- 3) Erst danach kann die Reaktionslösung mit Chlorwasserstoff, bei tieferer Temperatur, gesättigt werden.

Weiterhin ist es vorteilhaft, das α,α' -Dichlor-tetrahydro-thiapyran (20) vor der Dehydrohalogenierung zu isolieren, da dann die erzielten Ausbeuten besser werden.

a.) Gewinnung von wasserfreiem Glutardialdehyd (19)

Zur Gewinnung von wasserfreiem Glutardialdehyd verwendete ich eine 25%ige wässrige Lösung seines Hydrats, die im Handel erhältlich ist. Nach W.Kinzebach²⁾ kann der Aldehyd daraus durch mehrstündige, kontinuierliche Extraktion mit Methylenchlorid gewonnen werden. Nach sorgfältigem Trocknen mit Na_2SO_4 dampft man das Lösungsmittel ab und destilliert das gelbe Öl im Wasserstrahlvakuum. Der glasige, wasserhaltige Vorlauf wird abgetrennt.

b.) Ringschluß zum α,α' -Dichlor-tetrahydro-thiapyran (20)

Den frisch destillierten Aldehyd 19 löst man im fünffachen Volumen trockenem Methylenchlorid und leitet bei $0-5^\circ$ genau ein Mol H_2S ein. Danach sättigt man bei $-25- -10^\circ$ mit HCl -Gas. Das entstandene Wasser wird bei möglichst niedriger Temperatur abgetrennt und der Überschuß an HCl und H_2S im Vakuum entfernt. Die Lösung wird nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 eingeengt. Das zurückbleibende, gelbe Öl muß im Vakuum bei möglichst tiefer Badtemperatur destilliert werden, da der Dihalogenthioäther sehr instabil ist und sehr leicht HCl abspaltet und dann verharzt.

c.) Darstellung des 4H-Thiapyrans (18)

Die Dehydrohalogenierung des α,α' -Dichlor-tetrahydro-thiapyrans erfolgt bei über 140° in spontaner, exothermer Reaktion. Dazu mischt man es mit der zwei- bis dreifachen

Menge Diäthylanilin oder Chinolin und taucht den Reaktionskolben bei 50 Torr in ein vorgeheiztes Ölbad von 150-160°. Dabei setzt die HCl-Abspaltung plötzlich ein, was man am heftigen Aufsieden des Kolbeninhaltes und Ausfallen von viel festem Diäthylanilin-hydrochlorid feststellen kann. Das in einer auf -70° gekühlten Vorlage aufgefangene Thiapyran wird im Vakuum redestilliert.

Eigenschaften des 4H-Thiapyrans

4H-Thiapyran ist eine sehr empfindliche Substanz. Die klare Flüssigkeit zersetzt sich bei Zimmertemperatur rasch. Auch Feuchtigkeit und Säuren zerstören sie. Die Substanz wird gelb und schließlich dunkelbraun. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin erhält man unter Schwefelwasserstoffentwicklung das Di-2,4-dinitrophenylhydrazon des Glutardialdehyds, welches bei 175° schmilzt. Mit Triphenylmethylcarbonium-fluoborat läßt sich leicht ein Hydrid-Ion abspalten und das relativ stabile, unsubstituierte Thiapyryliumsalz erhalten.²⁾ Abb.2 zeigt das IR-Spektrum von 4H-Thiapyran.

I.3,2 Umsetzung von 4H-Thiapyran (18) mit Dichlorcarben

Mit dem so gewonnenen 4H-Thiapyran habe ich dann nach der von W.Kinzeta²⁾ für das 4H-Pyran ausgearbeiteten Methode durch thermische Zersetzung von Natriumtrichloracetat in 1,2-Dimethoxyäthan hergestelltes Dichlorcarben reagieren lassen.

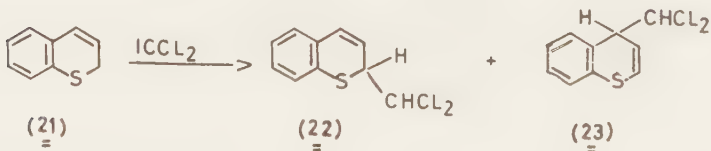
Hierzu gab ich unter einer Stickstoffatmosphäre 1/2 Äquivalent Thiapyran, 1 Äquivalent Natriumsalz der Trichloressigsäure und soviel 1,2-Dimethoxyäthan, daß sich das Salz beim Erwärmen gerade auflöst, zusammen. Unter kräftigem Rühren läßt man bei 80-85° solange stehen, bis keine CO₂-

Entwicklung mehr zu beobachten ist.

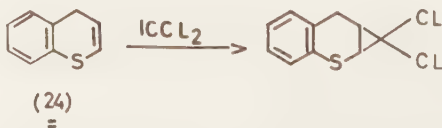
Das schwarz gewordene Reaktionsgemisch wird abgekühlt und mit Äther mehrmals ausgezogen. Die ätherische Lösung wird getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Bei 0,2 Torr destilliert ein gelbes Öl, Kp 75-80°, dessen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung auf die Summenformel $C_6H_6Cl_2S$ paßt.

Nach Untersuchungen von W.E.Parham und R.Koncos¹¹⁾ waren schon Umsetzungen benzannellierter Thiapyrane mit Dichlorcarben bekannt. Danach erhält man mit dem 2H-Thiapyran (21) nur Einschleibungsprodukte.



4-H-Thiapyran ging mit Dichlorcarben einzig die Additionsreaktion ein.



Sie erklären diese Tatsache damit, daß im 4H-Thiapyran (24) ein 3p-Orbital des Schwefelatoms mit den π -Elektronen der α -ständigen C=C-Doppelbindung in Wechselwirkung treten kann und den elektrophilen Angriff des Dichlorcarbena am C-3 begünstigt.



Ich erwartete daher auch im Falle des 4H-Pyrans vorwiegend ein Additionsprodukt. Das Einschleibungsprodukt sollte entweder überhaupt nicht oder nur in kleinen Mengen entstehen.

Wie das Gaschromatogramm (Abb.1) zeigt, enthält das gelbe Öl, das ich nach der Umsetzung von Dichlorcarben mit 4H-Thiapyran erhielt, zwei Substanzen, wobei die mit der längeren Retentionszeit überwiegt. Dies sollte nach den oben erwähnten Ergebnissen von W.E.Parham und R.Koncos¹¹⁾ das Additionsprodukt (26) sein.

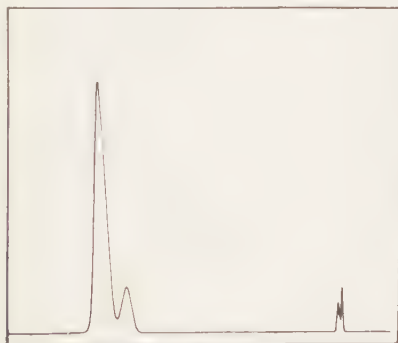
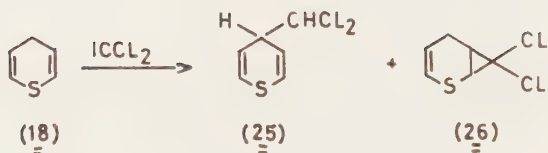


Abb. 1 Gaschromatogramm des Gemisches: Thiadichlornorcarben (26) + 4-Chlormethyl-thiapyran (25) Verhältnis: 5,7:1

Die in kleinerer Menge auftretende Komponente wäre dann das Einschleibungsprodukt (22), wenn die Reaktion analog der in der Sauerstoffreihe ablaufen würde.



Leider gelang mir trotz zahlreicher Versuche die Auftrennung des strukturisomeren Gemisches nicht. Die gaschromatographische Trennung scheiterte an der Unempfindlichkeit des präparativen Gaschromatographen. Eine Trennung durch Destillation gelang ebenfalls nicht.

Das Gemisch liefert mit äthanolischer Silbernitrat-Lösung eine milchige Trübung. Diese dürfte nicht vom Dichlornorcarenen (26) herrühren. Wie W.v.E.Doering und A.K.Hoffmann¹²⁾ fanden, sind nämlich Dichlornorcarene äußerst stabil und verlieren ihr Halogen selbst in einer siedenden 50%igen Lösung von KOH in Äthylenglykol nicht. Dagegen besitzt das Dichlormethyl-4H-thiapyran (25) aliphatisch gebundenes Chlor, welches mit AgNO_3 leicht Silberchlorid liefern sollte.

Kocht man daher das Gemisch aus 25 und 26 mit einer äthanolischen AgNO_3 -Lösung und trennt das gebildete Silberchlorid ab, so erhält man nach der Destillation ein farbloses Öl, das im Gaschromatogramm nur noch einen Peak liefert.

Die IR-Spektren bestätigen die angegebene Konstitution des stabilen Dichlornorcarens 26. Während im Spektrum des 4H-Thiapyrans (18) das die Pyranstruktur kennzeichnende Divinyläther-Dublett¹³⁾ bei 1645 cm^{-1} und 1586 cm^{-1} deutlich zu sehen ist, erscheint bei 26 nur noch die für Vinyläther charakteristische Absorption bei 1620 cm^{-1} und 1211 cm^{-1} . Auch die Banden des Cyclopropanringes bei 1012 cm^{-1} und 856 cm^{-1} sind sehr deutlich zu sehen.

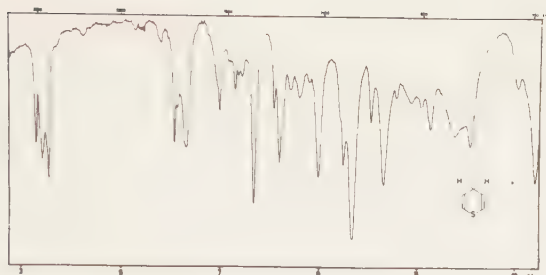


Abb.2 IR-Spektrum von 18

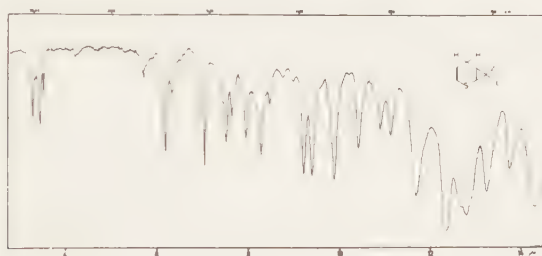
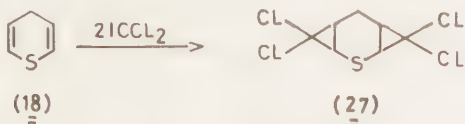


Abb.3 IR-Spektrum von (26)

Damit hat das aus der Carbenreaktion isolierte Produkt die Struktur des 2-Thia-7,7-dichlor-norcarens (26). Die Reaktion des Dichlorcarben mit 4H-Thiapyran bleibt jedoch nicht auf der Stufe des Monoadditionsproduktes stehen. Die im Norcaren (26) noch freie Doppelbindung vermag ohne weiteres ein zweites Carben aufzunehmen.



Dieses Additionsprodukt wurde so gewonnen, indem der nach

Gewinnung des 2-Thia-7,7-dichlor-norcaren (26) verbleibende Rückstand in Petroläther an Silicagel chromatographiert wurde. Die aus dem Eluat auskristallisierende Substanz schmilzt bei 171° und hat nach der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Summenformel $C_7H_6Cl_4S$. Die Verbindung ist gegen Säuren und Alkali beständig. Mit alkoholischer Silbernitratlösung liefert sie keinen Niederschlag von $AgCl$. Sie besitzt keine Doppelbindungen mehr.

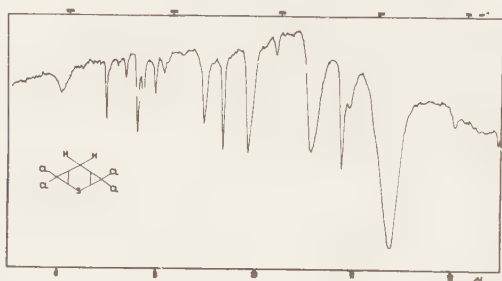


Abb.4 IR-Spektrum von 27

Im IR-Spektrum sind die Absorptionsbanden der C=C-Bindung bei 1620 cm^{-1} und 1211 cm^{-1} verschwunden. Dafür erscheinen bei 1015 cm^{-1} und 849 cm^{-1} die für Cyclopropanringe charakteristischen Banden sehr deutlich.

I.3,3 Darstellung der Sulfone von 2-Thia-7,7-dichlor-norcaren (26) und 2-Thia-4,4,8,8-tetrachloro-tricyclo-octan (27)

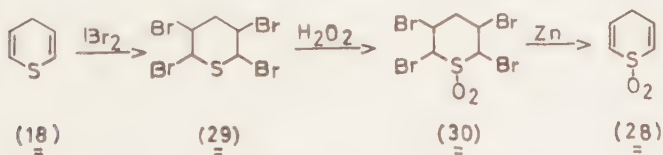
Zunächst versuchte ich eine direkte Oxydation des 4H-Thiapyrans zum entsprechenden Sulfon. Doch sämtliche Versuche, dieses Ziel nach den in der Literatur beschriebenen

Methoden¹⁴⁾ zu erreichen, schlugen fehl. Das Thiapyran war zu instabil und zersetzte sich jeweils vollständig.



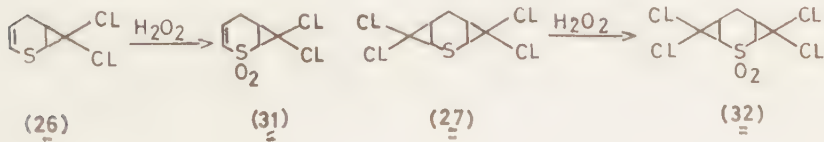
Auch Versuche von E.Molnaer und J.Strating¹⁵⁾, die etwa zur gleichen Zeit ausgeführt wurden, sind erfolglos verlaufen.

Erst als sie das 4H-Thiapyran zunächst bromierten und das hierbei entstehende Tetrabromid 29 mit Wasserstoffperoxid oxydierten, gelang es ihnen, ein Sulfon zu erhalten, aus dem sie durch nachträgliche Debromierung mit Zinkstaub das gesuchte, zweifach ungesättigte Sulfon 28 gewinnen konnten.



Ohne Schwierigkeiten gelang es mir dagegen in den beiden Norcaran-Derivaten 26 und 27 den heterocyclisch gebundenen Schwefel zu oxydieren.

Diese Verbindungen sind sehr stabil und liefern mit einem Überschuß an 30%igem wässrigem H_2O_2 in Eisessig in 34,5 bzw. 60%iger Ausbeute die Sulfone 31 und 32.



Nach dem Umkristallisieren schmilzt 31 bei $91,5^{\circ}$ und 32 bei 229° .

Auch die beiden Sulfone sind sehr stabile Verbindungen mit festgebundenen Chloratomen.

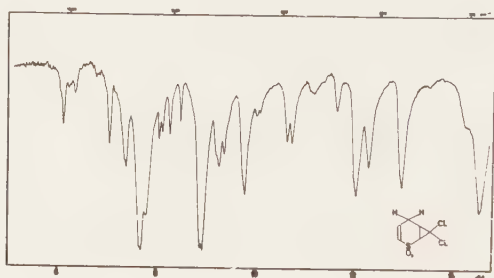


Abb.5 IR-Spektrum von 31

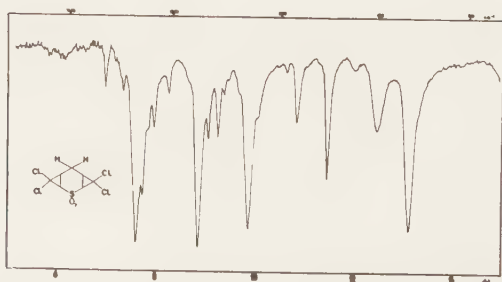


Abb.6 IR-Spektrum von 32

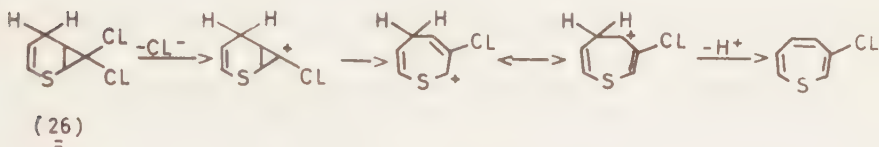
Im IR-Spektrum von 31 findet man wieder die Absorptionen der C=C-Doppelbindung (1620 cm^{-1}) und der Cyclopropanringe (1020 cm^{-1} und 870 cm^{-1}). Die für Sulfone charakter-

istischen Banden sind bei 1300 cm^{-1} und 1120 cm^{-1} zu sehen.

Diese treten in 32 etwas verschoben bei 1318 cm^{-1} und 1130 cm^{-1} auf. Besonders deutlich treten hier die Absorptionen der Cyclopropanringe bei 1012 cm^{-1} und 871 cm^{-1} in Erscheinung.

I.3,4 Dehydrohalogenierungsversuche

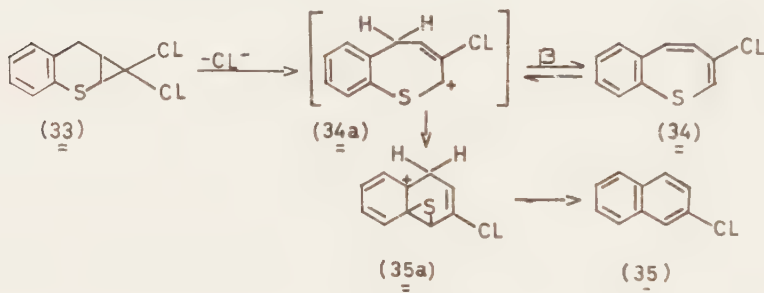
Die beiden Chloratome im Cyclopropanring sind, wie man aus Beispielen der Literatur¹²⁾ weiß, sehr reaktionsträge. Eine erfolgreiche Dehydrohalogenierung mit gleichzeitiger Ringerweiterung nach dem angegebenen Formelschema



sollte daher nur bei hohen Reaktionstemperaturen möglich sein.

Tatsächlich zeigte es sich, daß mit Diäthylanilin oder Chinolin als Base, bei Temperaturen von 60, 110 und über 200° das Chloratom nicht beweglich genug ist. Stets konnten nur mehr oder weniger große Mengen der Ausgangsprodukte isoliert werden. Ebenso erfolglos war Erhitzen mit KOH in Äthylenglykol. Ähnliche Ergebnisse liefern auch die Versuche von W.E.Parham und R.Koncos¹¹⁾. Diese Autoren wollten auf einem ähnlichen Weg das Benzothiepin (24) darstellen. Als sie dazu 25 mit Chinolin auf 210° erhitzten, konnten sie als einziges Reaktionsprodukt nur 2-Chlor-naphtalin (33) isolieren. Dabei nehmen sie als Zwischen-

produkt 34a an, das aber nicht das gewünschte 3-Chlor-6,7-benzothiepin (34) liefert, sondern über 35a in ein, bei diesen Reaktionsbedingungen thermodynamisch stabileres Naphtalin (35) übergeht.

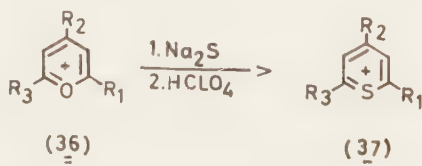


Kapitel II. Reaktionen mit Thiapyryliumsalzen

II.1 Bekannte Synthesen und Reaktionen von Thiapyryliumsalzen

Im zweiten Teil dieser Arbeit befaßte ich mich mit einigen Reaktionen von Thiapyryliumsalzen. Diese Verbindungsklasse ist im Gegensatz zu den sauerstoffanalogen Pyryliumsalzen noch wenig untersucht.

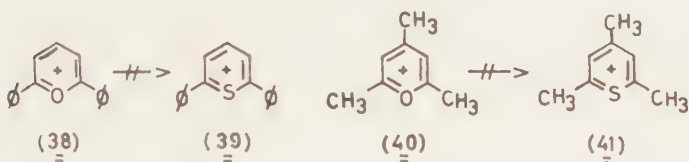
Ihre Darstellung gelang erstmals R. Wizinger und P. Ulrich¹⁶⁾, indem sie 2,4,6-Triphenylpyryliumsalze mit Natriumsulfid behandelten.



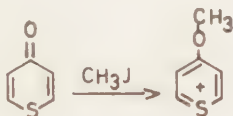
Diese Methode ist jedoch nur bei solchen Pyryliumsalzen

gut anwendbar, die in 2,4- und 6-Stellung aromatische Substituenten tragen.

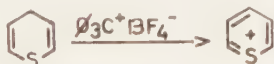
So schlugen denn auch eigene Versuche, z.B. das 2,6-Diphenylpyryliumsalz (38) und das 2,4,6-Trimethylpyryliumsalz (40) nach der Wizinger Methode in die entsprechenden Thiaverbindungen überzuführen, fehl.



Ein anderes Verfahren¹⁷⁾ geht von Thiapyronen aus, die mit geeigneten Alkylierungsmitteln gut zu Thiapyryliumsalzen reagieren können.

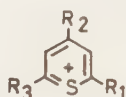


Schließlich kann man auch von Thiapyranen, nach Abzug eines Hydridions^{2) 18)} zu Thiapyryliumsalzen gelangen.



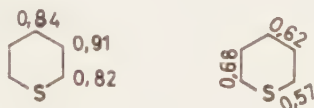
Andere Verfahren¹⁹⁾ zur Darstellung von Thiapyryliumsalzen sind weniger von Interesse, da sie speziellen Synthesen dienen, meistens sehr aufwendig sind und nicht die Variationsbreite der oben angeführten Methoden bieten.

Tabelle über die wichtigsten, bisher dargestellten ein-
kernigen Thiapyryliumsalze.



R ₁	R ₂	R ₃	
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	16)
-C ₆ H ₅	-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₆ H ₅	16)
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	16)
-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₆ H ₅	-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	16)
-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	16)
-C ₆ H ₅	-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	16)
-C ₆ H ₅	-p-C ₆ H ₄ -NMe ₂	-C ₆ H ₅	16)
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-p-C ₆ H ₄ -NMe ₂	16)
-p-C ₆ H ₄ -NMe ₂	-C ₆ H ₅	-p-C ₆ H ₄ -NMe ₂	16)
-p-C ₆ H ₄ -NMe ₂	-p-C ₆ H ₄ -NMe ₂	-p-C ₆ H ₄ -NMe ₂	16)
-C ₆ H ₅	-p-C ₆ H ₄ -NMe ₂	-p-C ₆ H ₄ -NMe ₂	16)
-C ₆ H ₅	-CH=CH-p-C ₆ H ₄ -NMe ₂	-C ₆ H ₅	16)
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-CH=CH-p-C ₆ H ₄ -NMe ₂	16)
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-CH=CH-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	16)
-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-CH=CH-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	16)
-C ₆ H ₅	-CH ₃	-C ₆ H ₅	16)
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-CH ₃	16)
CH=CH-p-C ₆ H ₄ -NMe ₂	-C ₆ H ₅	-CH=CH-p-C ₆ H ₅ -NMe ₂	16)
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-CH=C(p-C ₆ H ₄ -OCH ₃) ₂	20)
-p-C ₆ H ₄ -C ₂ H ₅	-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-p-C ₆ H ₄ -C ₂ H ₅	20)
-p-C ₆ H ₄ -C ₂ H ₅	-C ₆ H ₅	-p-C ₆ H ₄ -C ₂ H ₅	20)
-p-C ₆ H ₄ -C ₂ H ₅	-p-C ₆ H ₄ -OC ₅ H ₁₁	-p-C ₆ H ₄ -C ₂ H ₅	20)
-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-p-C ₆ H ₄ -OC ₅ H ₁₁	-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	21)
-C ₆ H ₅	-p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-SCH ₃	22)
-CH ₃	-OCH ₃	-CH ₃	22)
-CH ₃	-SCH ₃	-CH ₃	22)
-H	-H	-H	2)
-H	-OCH ₃	-H	23)

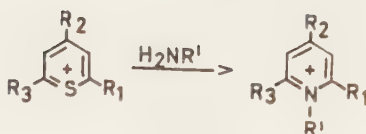
Eine Berechnung der Elektronendichten und Bindungsordnungen im Thiapyrylium-ion führte J.Koutecky²⁴⁾ durch. Auf der Grundlage des Longuett-Higgins Modells für Thiophen kam er zu folgenden Ergebnissen:



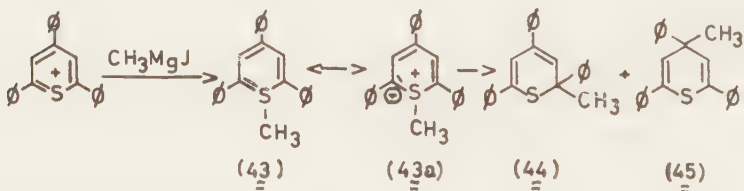
Elektronendichten und Bindungsordnungen im Thiapyrylium-ion.

- 1.) Das Thiapyryliumion hat am C-3 die größte, am C-2 die kleinste Elektronendichte. Der Unterschied am C-2 und C-4 ist nicht sehr groß.
- 2.) Zwischen den C-2 und C-3 Atomen ist der Doppelbindungscharakter etwas größer als zwischen C-3 und C-4. Den kleinsten Doppelbindungscharakter hat die C-S Bindung.
- 3.) Die niedrigste Delokalisierungsenergie für die sechs π -Elektronen ist in 3-Stellung vorhanden. In 4- und 2-Stellung ist sie wesentlich höher. D.h., eine Addition am Thiapyryliumion wird vornehmlich am C-2 oder C-4 eintreten, da dann die verbleibende Resonanzenergie für die Stabilität des Systems entscheidend ist.
- 4.) Das Thiapyryliumion hat eine Resonanzenergie von 53 kcal/M.

Auf Grund ihrer positiven Ladung sollte von den Thiapyryliumsalzen, ähnlich den Pyryliumsalzen, nucleophilen Partnern gegenüber eine gute Reaktionsbereitschaft zu erwarten sein. Wenn auch nicht so rasch und in so guten Ausbeuten wie die Sauerstoffanalogen, liefern Thiapyryliumsalze doch mit Ammoniak oder Aminen die entsprechenden Pyridinderivate.



Ebenso können sie mit Grignard-Reagentien oder Lithium-organischen Verbindungen zu 2H- bzw. 4H-Thiapyranen umgesetzt werden. Im Gegensatz zu den Piryliumsalzen findet der erste Angriff hier nicht am C-2 oder C-4 Atom, sondern am Schwefel statt.



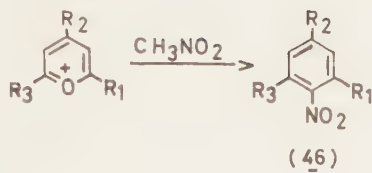
Es bildet sich zunächst ein "Thiabenzol" (43), welches dann zum 2H bzw. 4H-Thiapyran umlagert. Im Falle der benzannelierten Thiapyryliumsalze bleibt die Reaktion sogar auf der Stufe der Thiabenzole stehen.

Das Verhalten der Thiapyryliumsalze C-H-aciden Verbindungen gegenüber entspricht nun aber nicht mehr den Erwartungen. So konnten bei Umsetzungen mit Malonester oder Acetylaceton neben nicht identifizierten polymeren Substanzen nur die eingesetzten Thiapyryliumsalze isoliert werden²⁵⁾.

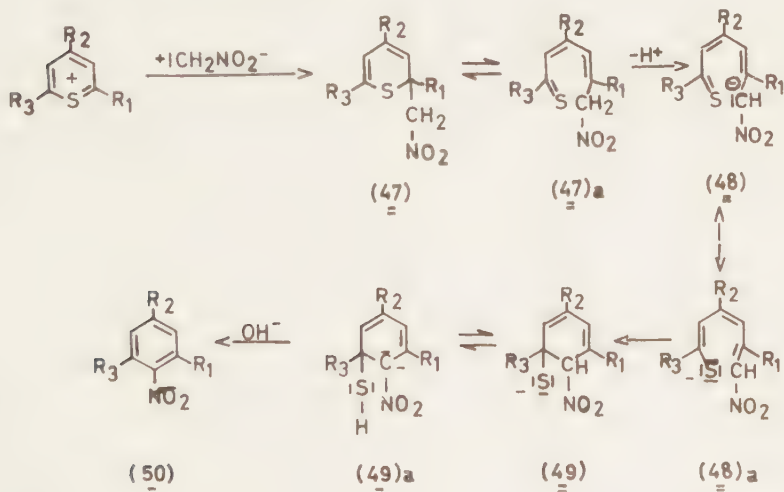
II.2 Reaktionen von Thiapyryliumsalzen mit Nitromethan

Setzt man nach K.Dimroth²⁶⁾ Piryliumsalze in Gegenwart einer Base wie Kalium-tert. Butylat oder Triäthylamin mit Nitromethan um, so erhält man die entsprechende substitu-

ierten Nitrobenzole.



Thiapyryliumsalze sollten nach dem gleichen Reaktionsschema reagieren. Man müßte also zunächst einen Angriff des Nitromethylanions am C-2 bzw. C-3 Atom erwarten, wobei ein 2H-Thiapyran (47) oder ein damit valenztautomer, zweifach ungesättigtes Thioketon (47a) entsteht. Daraufhin sollte das Proton in α -Stellung zur Nitrogruppe durch weiteren Zusatz von Base entfernt und



über das Anion 48 der isocyclische Ring 49 gebildet wer-

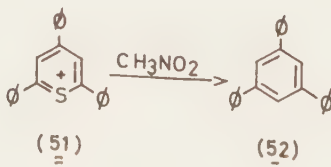
den, der sich durch Abspaltung von H_2S zur aromatischen Nitroverbindung stabilisieren müßte.

Als G.Mutz²⁵⁾ 2,4,6-Triphenyl-thiapyrylium-perchlorat mit Nitromethan in Gegenwart von starken Basen reagieren ließ, erhielt er aber nicht das erwartete 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzol, sondern eine stickstofffreie Substanz, die er als 1,3,5-Triphenyl-benzol identifizieren konnte.

Als Nebenprodukte fand er Sulfat und Ammoniak. (Daß es sich dabei in der Tat um Ammoniak handelte, konnte er mit 2,4-Dinitro-chlor-benzol nach einer Methode von P.A.Valton²⁷⁾ nachweisen).

Ich habe diese Versuche nachgearbeitet und konnte sie voll bestätigen.

In einem typischen Experiment suspendierte ich 2,4,6-Triphenyl-thiapyrylium-fluoborat (51) in tertiärem Butanol mit einem Überschuß an Nitromethan und tropfte die zweifache molare Menge Kalium-tert.butylat-Lösung zu. Dabei färbte sich das Reaktionsgemisch, ähnlich wie bei der Nitromethan-kondensation mit Pyryliumsalzen, dunkelrot bis braun, und das Thiapyryliumsalz ging in Lösung. Zur Vervollständigung der Reaktion kochte ich noch zwei Stunden am Rückfluß und saugte dann heiß ab. Nach Zugabe von Wasser zum Filtrat bis zur ersten Trübung ließ ich über Nacht im Kühlschrank stehen und filtrierte danach das ausgefallene 1,3,5-Triphenylbenzol (52) ab.



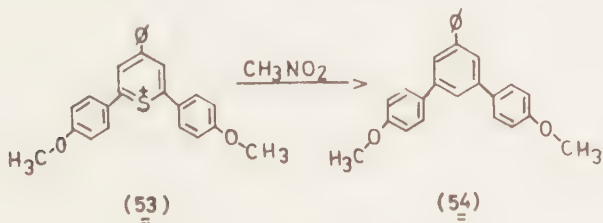
Mit Triäthylamin als Base und Äthanol als Lösungsmittel

läuft die Reaktion in der gleichen Richtung ab. Nur ist dann das Reaktionsprodukt wegen der hierbei entstehenden stark gefärbten Nebenprodukte etwas schwieriger zu reinigen. Auch sind die Ausbeuten geringer. So erhält man mit Kalium-tert.butylat in der Regel 36% an 1,3,5-Triphenylbenzol, mit Triäthylamin dagegen nur 29%.

Um nun zu untersuchen, ob die Reaktion stets nach diesem Prinzip abläuft, wurden zwei weitere Thiapyryliumsalze mit Nitromethan umgesetzt.

Ich stellte mir zunächst das 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenyl-thiapyrylium-fluoborat (53) her. Dazu löst man das entsprechende Pyryliumsalz in Aceton und gibt auf einmal eine konzentrierte, wässrige Lösung von kristallisiertem Natriumsulfid zu. Dabei bildet sich das intensiv blaurot gefärbte Keto-thioenolat. Mit wässriger Fluoborsäure wird der Ring unter Wasserabspaltung wieder geschlossen, wobei jetzt der Schwefel in den Ring tritt.

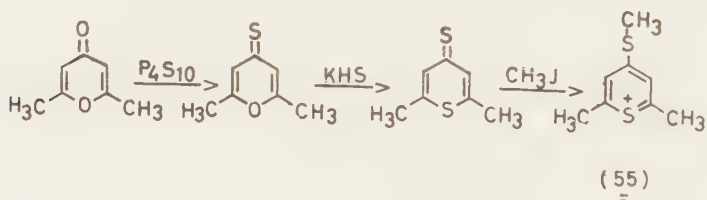
Als ich dieses Thiapyryliumsalz nach dem oben erwähnten Verfahren mit Nitromethan in Gegenwart von Triäthylamin oder Kalium-tert.butylat umsetzte, erhielt ich in 5%iger Ausbeute 1,3-Di(p-methoxyphenyl)-5-phenyl-benzol (54).



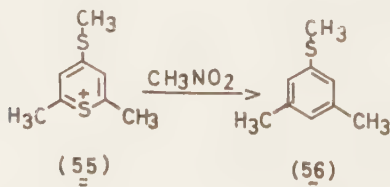
Diese Verbindung ist mit dem von W.Schneider²⁸⁾ auf anderem Wege dargestellten 1,3-Di-(p-methoxyphenyl)-5-phenylbenzol identisch.

Als weiteres Thiapyryliumsalz setzte ich das 2,6-Dimethyl-

4-mercaptomethyl-thiapyryliumsalz (55) mit Nitromethan um.
 Das Thiapyryliumsalz 55 erhält man über mehrere Stufen auf
 dem im Formelschema gezeigten Weg²⁹⁾.



Ich suspendierte also 55 in tert. Butanol mit Nitromethan,
 setzte Kalium-tert. Butylat zu und erhielt nach dem Aufar-
 beiten eine Substanz, die wiederum keinen Stickstoff ent-
 hielt und mit dem schon von K.v. Auwers³⁰⁾ dargestellten
 1,3-Dimethyl-5-mercaptomethyl-benzol (56) identisch war.
 Die Ausbeute beträgt 15% d.Th.



Das NMR-Spektrum von 56 zeigt sehr deutlich die Verschie-
 bung der Resonanzsignale der in α -Stellung zum Schwefel
 stehenden Protonen nach niedrigerem Feld.

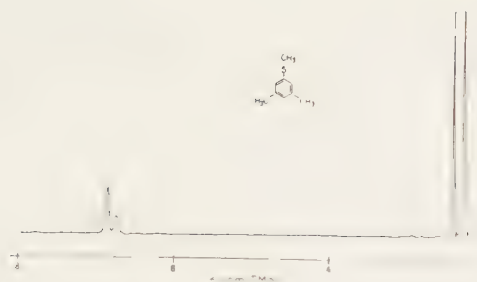
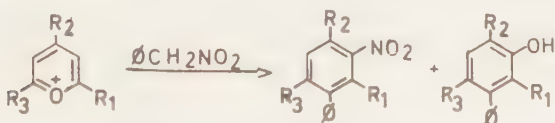


Abb.7 NMR-Spektrum des 1,3-Dimethyl-5-mercaptomethylbenzols in CCl_4 .

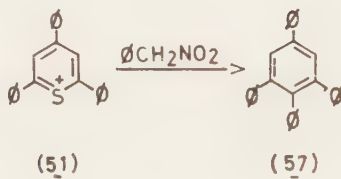
II.3 Reaktionen von Thiapyryliumsalzen mit Phenylnitromethan

Phenylnitromethan reagiert mit Pyryliumsalzen in Gegenwart von Basen wie Kalium-tert.-Butylat oder Triäthylamin nach folgendem Schema³¹⁾.

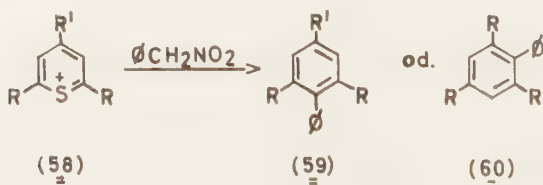


Setzt man Thiapyryliumsalze mit Phenylnitromethan um, so ist der Reaktionsverlauf wiederum völlig anders. Ich suspendierte 2,4,6-Triphenyl-thiapyrylium-fluoborat in tert.-Butanol und einem Überschuß an Phenylnitromethan. Beim Zutropfen einer Lösung von Kalium-tert.-Butylat in tert.-Butanol geht das Thiapyryliumsalz unter Dunkelfärbung in Lösung. Nach dreistündigem Erhitzen am Rückfluß kann man aus dem Reaktionsgemisch eine Substanz isolieren, die wiederum keinen Stickstoff enthält und sich als das von

H.Kroke³²⁾ auf anderem Wege dargestellte 1,2,3,5-Tetraphenyl-benzol(57) erweist.

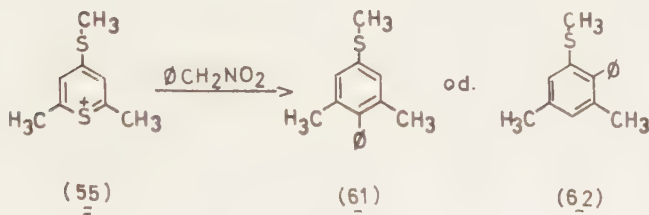


Das gleiche Resultat wird auch mit Triäthylamin als Base in Äthanol erreicht. Die Ausbeuten betragen 8 und 9% d.Th. Um den Reaktionsmechanismus dieser eigenartigen Reaktion zu verstehen, ist eine Entscheidung, ob das C-Atom des Nitro- bzw. Phenylnitromethans tatsächlich die Stelle des Schwefels einnimmt, nötig. Bei der Reaktion mit Nitromethan kann man diese Entscheidung nicht treffen. Beim Phenylnitromethan ist diese Möglichkeit gegeben. Man benötigt dazu allerdings ein Thiapyryliumsalz, das in 2- und 6-Stellung zwei gleiche, in 4-Stellung einen davon verschiedenen Substituenten trägt.



Da die 3- und 5-Stellung in 58 gleichwertig sind, wären hier nur zwei Reaktionsprodukte möglich, entweder das symmetrische 59 oder das unsymmetrische 60. Beide sollten in ihren Schmelzpunkten und Spektren verschieden sein.

Ein Thiapyryliumsalz, das diese Bedingungen erfüllt, ist 55.



Welches der beiden möglichen Reaktionsprodukte 61 und 62 entsteht, sollte in diesem Fall schon mit Hilfe eines NMR-Spektrums möglich sein.

Es gelang mir leider nicht, bei der Umsetzung von 55 mit Phenylnitromethan, eines der gewünschten Produkte zu isolieren. Bei jedem Ansatz entstanden penetrant riechende Schmierer, die ich nicht identifizieren konnte.

Ein anderes Thiapyryliumsalz, das in 2- und 6-Stellung zwei gleiche Substituenten hat, die sich von dem in 4-Stellung unterscheiden, ist das 2-,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenylthiapyrylium-fluoborat (53).

Setzt man 53 mit Phenylnitromethan um, so erhält man ein Produkt, das bei 214° schmilzt und in dessen IR-Spektrum nur die für Methoxylgruppen und Aromaten charakteristischen Absorptionen zu erkennen sind.

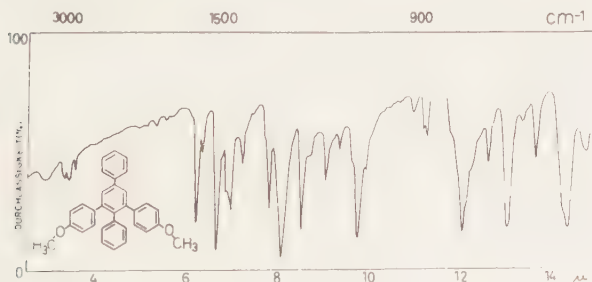
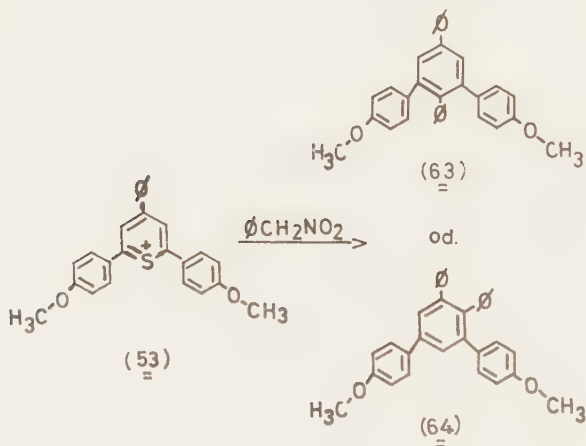
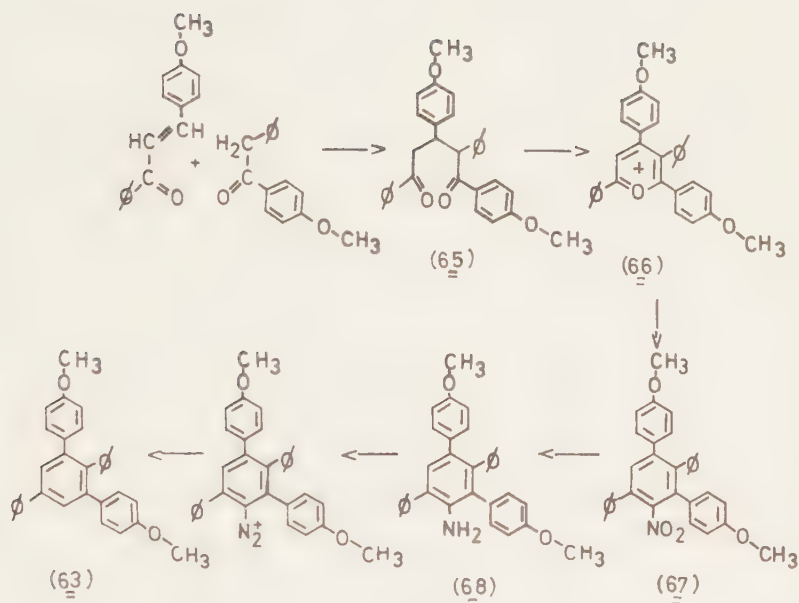


Abb.8 IR-Spektrum des Reaktionsproduktes von 53 mit Phenylnitromethan in KBr.

Legt man die bisherigen Ergebnisse zu Grunde, dann kommen zwei Verbindungen in Betracht, die bei der Reaktion entstanden sein könnten, 63 und 64.



Um entscheiden zu können, um welche der beiden Verbindungen es sich bei dem isolierten Reaktionsprodukt handelt, wurden 63 und 64 auf unabhängigen Wege synthetisiert. Der Syntheseweg für 63 sei hier kurz skizziert. Durch eine Michael-Addition von Benzyl-p-methoxyphenylketon an p-Methoxybenzal-acetophenon erhält man ein Diketone (65), das nach einem Verfahren von M.Siemietycki und R.Fugnitto³³⁾ mit Triphenyl-methyl-carbonium-fluoborat das entsprechende Pyryliumsalz (66) liefert. Nach dem von K. Dimroth²⁶⁾ vorgezeichneten Weg, erhält man daraus mit Nitromethan und Kalium-tert. Butylat in tert. Butanol in guten



Ausbeuten das Nitrobenzol (67). Die katalytische Reduktion von 67 mit Raney-Nickel als Katalysator liefert ein Amin (68), welches mit NaNO_2 und H_2SO_4 diazotiert und mit H_3PO_2 nach N.Kornblum³⁴⁾ in das 1,3-Di-(p-methoxyphenyl)-2,5-diphenyl-benzol (63) übergeführt wird.

Zur Darstellung von 4 wurde der analoge Weg eingeschlagen. Bei einem Vergleich von 63 mit dem aus der Reaktion von 53 isolierten Produkt zeigte es sich, daß beide Substanzen

identisch waren. Neben der Übereinstimmung von Schmelzpunkten und IR-Spektren ist auch die der NMR-Spektren hervorzuheben.

Beide zeigen neben dem Multipllett für die aromatischen Protonen, ein scharfes Singulett für die sechs Protonen der beiden Methoxylgruppen mit der Intensität sechs bei 3,8 PPM.

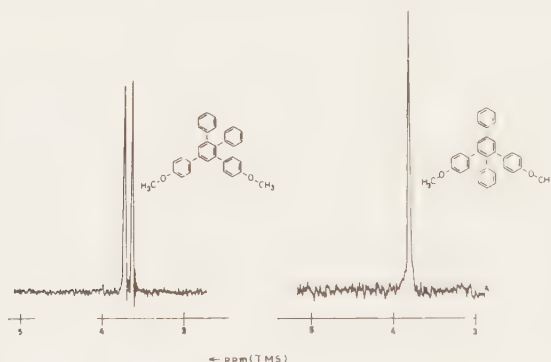
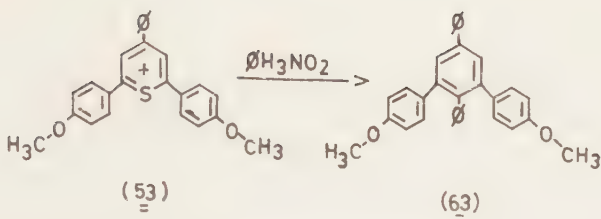


Abb.9 Resonanzsignale der Methoxylprotonen des 1,3-Di-(p-methoxyphenyl)-2,5-diphenyl-benzols (63) und des 1,2-Diphenyl-3,5-di-(p-methoxyphenyl-) benzols (64)

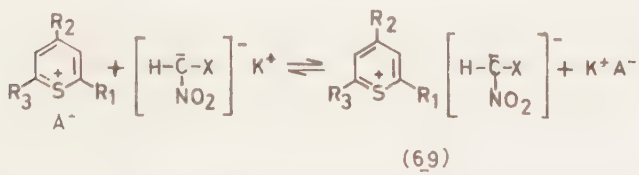
Im NMR-Spektrum von 64 findet man an dieser Stelle ein Dublett, in dem jeder Peak mit der Intensität drei erscheint. Dies rührt daher, daß im unsymmetrischen 64 die beiden Methoxylgruppen eine verschiedene chemische Umgebung haben, was zu den unterschiedlichen chemical shifts führt.

Damit ist bewiesen, daß die Reaktion von 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenyl-thiapyrylium-fluoborat (53) nach folgendem Schema abläuft:

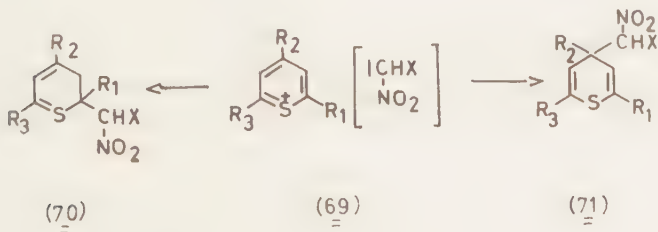


II.4 Diskussion des Reaktionsmechanismus

H.Wache³¹⁾ vermutet, daß die Umsetzung von Phenylnitromethan mit Pyryliumsalzen in Gegenwart von Basen durch eine Gleichgewichtsreaktion eingeleitet wird, in dem aus dem Kation des Pyryliumsalzes und dem Phenylnitromethylanion ein Ionenpaar gebildet wird, dessen Konzentration auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse groß sein sollte. Ähnliches ist bei den Reaktionen von Thiapyryliumsalzen mit Nitromethan und Phenylnitromethan zu erwarten.

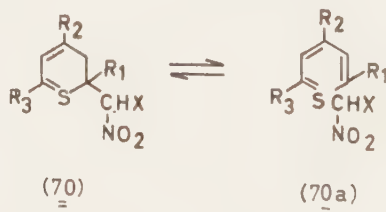


Auch hier ist das Ionenpaar 69 wegen der hohen Nucleophilie des Nitromethylanions instabil und reagiert sofort weiter. Dabei sollten zwei Reaktionsprodukte zu erwarten sein. Durch Angriff am C-2 des Thiapyryliumringes entsteht ein 2-H-Thiapyran; der Angriff am C-4 Atom dagegen liefert ein 4-H-Thiapyran.

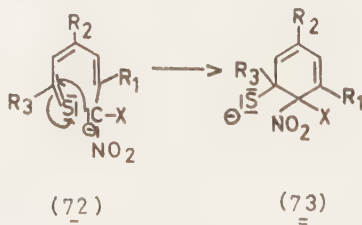


Die bei den Umsetzungen isolierten Endprodukte fordern als Zwischenprodukt ein 2-H-Thiapyran. Ob 70 nun tatsächlich primär entsteht, oder ob es durch eine Umlagerung unter den Reaktionsbedingungen aus einem zunächst entstandenen 4-H-Thiapyran (71) gebildet wird, kann allerdings nicht entschieden werden.

Das 2-H-Thiapyran (70) kann nun analog der Wache-Reaktion in das valenztautomere, zweifach ungesättigte Thioketon (70a) übergehen. (Vgl. die Umsetzung von Thiapyryliumsalzen mit Aminen).



Nach weiterem Zusatz von Base verliert 70a ein Proton. Es entsteht ein Anion (72), in dem der Carbeniatkohlenstoff intramolekular nucleophil an der Thiocarbonylgruppe angreift und so den isocyclischen Ring (73) bildet.

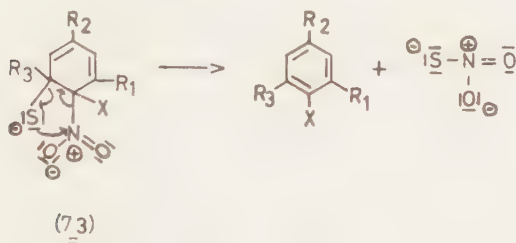


73 hätte zunächst zwei Möglichkeiten, sich zum aromatischen System zu stabilisieren. Einmal könnte, wenn X=H, ein HS⁻ abgespalten werden, und man erhielte ein Nitroben-

zol. Oder wenn $X=C_6H_5$ ist, könnte die Nitrogruppe im Ring in Allylstellung wandern, was zu einem Wache-Produkt führen würde.

Beide Möglichkeiten sind auszuschließen, da bei keinem der Versuche eine Nitroverbindung als Reaktionsprodukt isoliert werden konnte.

Es wird daher angenommen, daß in 73 der Schwefel am positivierten Stickstoff nucleophil angreift, das Elektronenpaar der C-N-Bindung in der im Formelbild dargestellten Weise unklappt, und es so zur Aromatisierung des Ringes kommt. Gleichzeitig verläßt ein SNO_2^- Ion den Molekülverband.



Von diesem Ion müßte gefordert werden, daß es unter den Reaktionsbedingungen in Sulfat und Ammoniak disproportioniert.



Leider ist meines Wissens ein solches Thionitrat bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. F.Seel³⁵⁾ erwähnt zwar das Auftreten von Thionitrit ($HNSO$), macht aber keine weiteren Angaben über dessen Eigenschaften und Verhalten. Mit dem hier postulierten Reaktionsmechanismus lassen sich

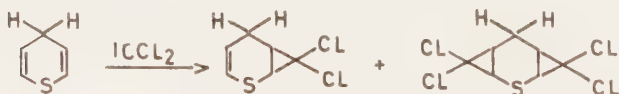
die vorliegenden Versuchsergebnisse gut in Übereinstimmung bringen.

Einmal werden, wie schon erwähnt, unter den Reaktionsprodukten der Umsetzungen von Thiapyryliumsalzen mit Nitro- bzw. Phenyl-nitromethan keine Stickstoff enthaltenden Verbindungen oder gar Phenole isoliert. Zum anderen tritt das C-Atom des Phenyl-nitromethans mit seinem Substituenten an den Platz des Schwefels in den Ring ein.

Die Nitrogruppe muß den Ring verlassen, ehe dieser sich aromatisiert, da unter den herrschenden Reaktionsbedingungen eine aromatische Nitrogruppe nicht eliminiert werden sollte.

III. ZUSAMMENFASSUNG

1.) Es wird zunächst die Synthese von γ -Thiapyran beschrieben. Seine Umsetzung mit Dichlorcarben liefert vorwiegend das Mono- und Di-Additionsprodukt.

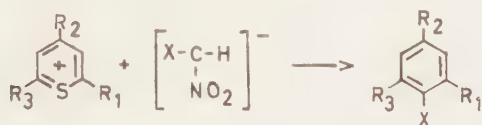


Im Gegensatz zum γ -Pyran bildet sich das Einschleibungsprodukt nur in geringen Mengen und konnte nicht isoliert werden.

Die Additionsprodukte sind sehr stabile Verbindungen, die sich mit Wasserstoff peroxid in Eisessig leicht zu den Sulfonen oxydieren lassen.

Die Dehydrohalogenierung mit dem Ziel, durch eine Ringerweiterung zum Thiepinsystem zu gelangen, glückte nicht.

2.) Thiapyryliumsalze reagieren mit Nitromethan in Gegenwart von Basen wie Kalium-tert. Butylat oder Triäthylamin nicht zu den entsprechenden Nitrobenzolderivaten. Vielmehr bilden sich Verbindungen, in denen formal der Schwefel des Thiapyryliumions durch die CH-Gruppe im Nitromethan ersetzt ist. Als Nebenprodukte entstehen Sulfat und Ammoniak.



Phenylnitromethan reagiert in gleicher Weise.

Es wird ein Reaktionsmechanismus diskutiert, bei dem das intermediäre Auftreten eines Thionitrations postuliert wird.

Experimenteller Teil

Vorbemerkung

Schmelzpunkte

wurden mit dem Heizmikroskop RCH der Firma C.Reichert, Wien bestimmt.

Verbrennungsanalysen

wurden bei Dr.Ing.A.Schoeller, Kronach/Oberfr., Ilse Beetz, Kronach/Oberfr. und Dr.O.Pfundt, Göttingen ausgeführt.

IR-Spektren

wurden mit dem Infracord IR 137 und dem Beckmann IR 4 gemessen.

NMR-Spektren

am Gerät Varian S-60 A.

Beschreibung der Versuche

1.) Isolierung von wasserfreiem Glutardialdehyd (19)

1 kg einer 25%igen Lösung Glutardialdehyd in Wasser werden 12 Stunden lang mit 500 ml Methylenchlorid extrahiert. Man verwendet dazu einen kontinuierlich arbeitenden Flüssigkeits-extraktor, der so beschaffen ist, daß sich in einem weiten und hohen Steigrohr für den Überlauf der Methylenchlorid-lösung noch mitgeschlepptes Wasser abscheiden kann. Die klare, hellgelbe, organische Phase wird mit frisch geglähtem Na_2SO_4 getrocknet. Danach zieht man das Methylenchlorid

ab und destilliert den Aldehyd im Wasserstrahlvakuum. Zwischen Apparatur und Pumpe wird dabei ein Trockenturm mit Blaugel geschaltet. Nach Abtrennen des Vorlaufs, den man ohne Kühlung übertreibt, um zu verhindern, daß sich der glasige, wasserhaltige Aldehyd in der Apparatur festsetzt, erhält man in fast quantitativer Ausbeute reinen, farblosen Glutardialdehyd. K_{p12} : 74-75°C.

2.) Ringschluß zum , -Dichlortetrahydrothiapyran. (20)

In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Rührer, CaCl_2 -Trockenrohr, Thermometer und Einleitungsrohr (dieses muß sehr weit sein. Das bei der Reaktion entstehende Wasser verstopft es sonst sehr leicht als Eis.) gibt man 50 g des gerade frisch destillierten Aldehyds und 500 g trockenes Methylenchlorid. Bei 0-5° leitet man 17 g (0,5 Mol) über P_4O_{10} getrockneten Schwefelwasserstoff ein. Danach wird der Kolbeninhalt mit einem Methanol/Trockeneis-Kältebad auf -25°C gekühlt und mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Diese Reaktion setzt mit stark positiver Wärmetönung ein. Deshalb ist darauf zu achten, daß die Temperatur im Kolben nicht über -10° ansteigt. Nach 3-5 Stunden ist die Lösung mit HCl gesättigt. Sie zeigt nun eine milchige Trübung, die durch das bei der Reaktion entstandene Wasser und durch Polymerisationsprodukte verursacht wird.

Nun wird langsam aufgetaut. Dabei muß wieder kräftig gerührt werden, damit der überschüssige Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff langsam entweichen kann, ohne daß es dabei zu heftigen Gasausbrüchen kommt. Bei 0°C trennt man die wässrige Phase im Scheidetrichter ab. Danach wird der Kolben auf ca 100 Torr evakuiert und dabei durch eine Kapillare Stickstoff hineingeblasen, um noch gelösten H_2S und HCl möglichst weitgehend zu entfernen, damit die Trockenwirkung

des Natriumsulfates nicht herabgesetzt wird. Nun schüttelt man die Lösung mit geglühtem Na_2SO_4 gut durch. Unter einer Stickstoffatmosphäre und bei vermindertem Druck wird das Methylenchlorid abdestilliert. Auch hierbei wird zwischen die Apparatur und Wasserstrahlpumpe ein Trockenturm mit Blaugel geschaltet. Man erhält ein gelbes, hochviskoses Öl, welches erneut in 100 ml trockenem Methylenchlorid gelöst wird. Nach nochmaligem Trocknen mit Na_2SO_4 zieht man wiederum das Lösungsmittel ab.

Die nun folgende Vakuumdestillation muß sehr sorgfältig durchgeführt werden. Mit Siedesteinen und bei Verwendung zu großer Mengen (über 130 g) tritt explosionsartige Zersetzung ein. Dieses geschieht ebenfalls bei einer Temperatur von über 80°C . Man verwendet daher eine weite Apparatur, um mit möglichst tiefer Badtemperatur arbeiten zu können.

Man erhält 55 g 2,6-Dichloro-tetrahydro-thiapyran, das sind 64% Ausbeute. $K_{p0,3}: 52^\circ\text{C}$.

3.) Darstellung des 4H-Thiapyran (18)

Die Dehydrohalogenierung des 2,6-Dichlor-tetrahydro-thiapyrans erfolgt bei über 140° in spontaner, exothermer Reaktion. Da sowohl Ausgangs- als auch Endprodukt feuchtigkeitsempfindlich sind, muß die verwendete Apparatur heiß in einem Stickstoffstrom zusammengesetzt werden. Sie besteht aus einem Zweihalskolben mit Vakuumkapillare, weiter Vigrioux-Kolonne und Destillationsaufsatz.

Für 55 g Dihalogen-thioäther verwendet man am besten einen 1 L Kolben, fügt 300 g Diäthylanilin hinzu und evakuiert auf ca 50 mmHg. Um das entstehende, instabile Thiapyran vor Zersetzung zu bewahren, muß durch den Kühler des Destillationsaufsatzes Eiswasser gepumpt werden. Die Vorlage wird

mit einer Methanol/Trockeneis-Mischung gekühlt. Dann taucht man den Kolben in ein auf 160° vorgeheiztes Ölbad. Bald darauf beginnt der Inhalt heftig zu sieden und viel festes Diäthylanilinhydrochlorid fällt aus. Sobald die Reaktion abklingt, erniedrigt man den Druck und erhöht die Temperatur. Der Versuch wird beendet, wenn reines Diäthylanilin übergeht. Destilliert man das aufgefangene Produkt noch einmal über eine Vigrioux-Kolonne, so erhält man reines farbloses 4H-Thiapyran.

Ausbeute: 25 g = 80 %

Kp₁₂: 36°

4.) Umsetzung von 4H-Thiapyran mit Dichlorcarben.

In eine völlig trockene Apparatur, die heiß unter Stickstoffspülung zusammengesetzt wird und die aus einem 250 ml Dreihalskolben, Rührer und Rückflußkühler mit Stickstoffüberleitung besteht, gibt man 11 g (0,11 Mol) 4H-Thiapyran, 40 g (0,18 Mol) Natriumtrichloracetat und 25 ml 1,2-Dimethoxy-äthan.

Unter kräftigem Rühren erhitzt man das feste Gemisch auf 80° , wobei das Natriumsalz der Trichloressigsäure in Lösung geht und die CO₂-Entwicklung einsetzt. Mit der Zeit färbt sich die Lösung schwarzbraun und immer mehr Natriumchlorid fällt aus.

Nach zwei Stunden bei $80-85^{\circ}$ hört die Gasentwicklung auf. Damit ist die Umsetzung beendet. Man kühlt nun den Kolbeninhalt auf 0° ab und zieht ihn viermal mit trockenem Äther aus. Die ätherische Lösung wird im Vakuum unter Stickstoff bei 0,2 Torr destilliert. Zwischen $75-80^{\circ}$ gehen 3 g (15% bezogen auf 4H-Thiapyran) gelbes Öl über. Die Gaschromatographie (2m-Säule, 20 proz. Siliconöl 550 auf Sterchamol, 150°) zeigt ein Gemisch von 26 und 22 im Verhältnis 5,7:1.

Nach kurzem Aufkochen mit äthanolischer AgNO_3 -Lösung trennt man vom AgCl ab, destilliert und erhält ein farbloses Öl mit $\text{Kp}_{0,2}$: $76-80^\circ$, gaschromatographisch reines 26.

4,841 mg Substanz 7,010 mg CO_2 und 1,490 mg H_2O

9,027 mg Substanz 14,440 mg AgCl

9,495 mg Substanz 11,330 mg BaSO_4

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{S}$ (181,0) Ber. C 39,75 H 3,34 Cl 39,40 S 17,69

Gef. C 39,52 H 3,44 Cl 40,53 S 16,39

5.) Isolierung von 2-Thia-4,4-8,8-tetrachlor-tricyclo-
(5,1,0^{3,5},0^{1,7})-octan (27)

Das nach den vorhergehenden Ätherauszügen verbleibende Reaktionsprodukt zieht man zweimal mit warmem Benzol aus. Ebenso wird mit dem Destillationsrückstand aus Versuch 4. verfahren. Beide Lösungen werden vereinigt, am Rotavapor eingeeengt und an Silicagel mit Petroläther (60/70) chromatographiert. Hat man den größten Teil des Lösungsmittels abgezogen, dann kristallisiert aus dem Eluat farbloses 2-Thia-4,4-8,8-tetrachloro-tricyclo-octan aus. Die Substanz schmilzt bei 171° und wiegt 2,9 g, das sind 10% bezogen auf 4H-Thiapyran.

4,489 mg Substanz 5,300 mg CO_2 und 0,970 mg H_2O

7,090 mg Substanz 15,190 mg AgCl

7,520 mg Substanz 6,580 mg BaSO_4

$\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_4\text{S}$ (264,0) Ber. C 31,84 H 2,27 Cl 53,70 S 12,15

Gef. C 32,23 H 2,47 Cl 53,96 S 12,20

6.) Versuche zur Dehydrohalogenierung von 2-Thia-7,7-dichloronorcaren.

3 g (0,016 Mol) 2-Thia-7,7-dichloronorcaren werden mit 8 g (0,06 Mol) Chinolin gemischt und bei einem Druck von 0,2 Torr gerade so hoch erhitzt (60°), daß kein Chinolin übergeht. Steigert man die Temperatur, dann gehen nur die Ausgangsprodukte in die mit einer Methanol/Trockeneis-mischung gekühlte Vorlage über. Im Reaktionskolben findet man ebenfalls nur Chinolin und 26, sowie schwarze, unlösliche Polymere. Versuche bei höheren Temperaturen im Wasserstrahl-pumpenvakuum (110°) und unter Normaldruck (180°) schlugen auch fehl. Diäthylanilin als Base war ebenso erfolglos.

7.) 7,7-Dichlor-2-thia-7,7-dichlor-2-thia-norcaren (31)

1,5 g (8,3 mMol) 2-Thia-7,7-dichlor-norcaren werden in 30ml Eisessig gelöst. Bei 15° läßt man 5 ml einer 30%igen wäßrigen Lösung (40 mMol) von H₂O₂ zutropfen. Die zunächst gelbliche Lösung färbt sich fast schwarz, um dann wieder aufzuhellen. Nach Zugabe des gesamten H₂O₂ rührt man noch vier Stunden und engt danach die Lösung am Rotavapor ein. Zurück bleibt ein gelbbraunes Öl, das mit einigen Tropfen Wasser zu einer festen Masse erstarrt. Man kristallisiert aus Isopropanol um und erhält völlig farblose Nadeln, die bei 91,5° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 600 mg, das sind 34,5%.

4,320 mg Substanz 5,405 mg CO₂ und 1,170 mg H₂O

7,132 mg Substanz 9,460 mg AgCl

9,011 mg Substanz 9,690 mg BaSO₄

C ₆ H ₆ Cl ₂ O ₂ S (213,1)	Ber.	C 33,8	H 2,02	Cl 33,2	S 15,0
	Gef.	C 34,10	H 3,03	Cl 32,78	S 14,76

8.) 4,4,8,8-Tetrachlor-2,2-dioxo-2-thia-tricyclo(5,1,0,0^{3,5})-octan. (32)

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter suspendiert man 1,3 g (5mMol) Tricyclo-octan (27) in 30 ml Eisessig und gibt langsam 5 ml H₂O₂ (30%ige wäßrige Lösung 40 mMol) hinzu. Man rührt noch vier Stunden bei Zimmertemperatur und engt danach die klare Lösung ein, bis die ersten farblosen Kristalle des Sulfons ausfallen. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schmelzen sie bei 229°.

Ausbeute: 950 mg (65%)

4,247 mg Substanz 4,430 mg CO₂ und 0,870 mg H₂O

6,268 mg Substanz 12,000 mg AgCl

9,309 mg Substanz 7,190 mg BaSO₄

C₇H₆Cl₄O₂S (296,0) Ber. C 28,40 H 2,03 Cl 47,80 S 10,81

Gef. C 28,47 H 2,29 Cl 47,33 S 10,61

9.) 1,3,5-Triphenyl-benzol. (52)

a.) In Gegenwart von Kalium-tert.-Butylat.

4,1 g (10mMol) 2,4,6-Triphenyl-thiapyrylium-fluoborat werden in 50 ml Nitromethan und 100 ml tert. Butanol suspendiert. Bei Zimmertemperatur versetzt man die Mischung unter Rühren mit 20 ml einer 1m Kalium-tert.-butylat-Lösung. Dabei löst sich das Thiapyryliumsalz unter Rotbraunfärbung auf. Man kocht noch zwei Stunden am Rückfluß, wobei aus dem Kühler Ammoniak entweicht. Danach wird heiß abgesaugt und zum Filtrat bis zur ersten bestehenbleibenden Trübung Wasser zugesetzt. Läßt man über Nacht im Kühlschrank stehen, fallen feine Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 172° schmelzen.

Der Mischschmelzpunkt mit authentischem 1,3,5-Triphenylbenzol zeigt keine Depression. Die IR-Spektren sind identisch.

Ausbeute: 1,1 g (36%)

b.) In Gegenwart von Triäthylamin.

4,1 g (10 mMol) 2,4,6-Triphenyl-thiapyrylium-fluoborat werden in einer Lösung von 50 ml Nitromethan und 30 ml Äthanol suspendiert. In die gerührte Mischung werden 2 g (20 mMol) Triäthylamin innerhalb 10 Minuten bei Zimmertemperatur getropft. Man kocht zwei Stunden am Rückfluß, wobei eine tiefrote, klare Lösung entsteht. Nach dem Erkalten engt man ein und zieht den Rückstand mit Benzol aus.

Nach dem Chromatographieren an Aluminiumoxid (Aktiv.St.I, neutr.) in Benzol und zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig, erhält man reines 1,3,5-Triphenylbenzol.

Ausbeute: 0,9 g (29,5%)

1c.) 1,2,3,5-Tetraphenylbenzol (57)

a.) In Gegenwart von Kalium-tert.-butylat.

4,1 g (10 mMol) 2,4,6-Triphenyl-thiapyrylium-fluoborat werden in einer Lösung von 5,5 g (40 mMol) Phenyl-nitromethan und 100 ml tert. Butanol suspendiert. Bei Zimmertemperatur versetzt man die Mischung unter Rühren mit 20 ml einer 1 m Kalium-tert.-butylat-Lösung. Dabei löst sich das Thiapyryliumsalz unter Rotbraunfärbung auf. Man kocht noch drei Stunden am Rückfluß. Danach wird das Reaktionsgemisch am Rotavapor eingengt und der Rückstand mit Benzol ausgerogert und an Aluminiumoxid (Aktiv.St.I, neutr.) in Benzol chromatographiert. Dabei fällt ein Öl an, das mit Petroläther

100/140 kristallin wird und daraus umkristallisiert werden kann. Man erhält 350 mg (9%) farblose Kristalle. Fp: 224-225°. Der Mischschmelzpunkt mit authentischem 1,2,3,5-Tetraphenyl-benzol zeigt keine Depression. Die IR-Spektren sind identisch.

b.) In Gegenwart von Triäthylamin.

4,1 g (10 mMol) 2,4,6-Triphenyl-thiapyrylium-fluoborat werden in 5,5 g (40 mMol) Phenylnitromethan und 30 ml Äthanol suspendiert. In die gerührte Mischung werden 2 g (20 mMol) Triäthylamin bei Zimmertemperatur getropft. Man kocht drei Stunden am Rückfluß und läßt erkalten. Das Reaktionsgemisch wird eingeengt und der Rückstand an Aluminiumoxid (Aktiv.St. I, neutr.) in Benzol chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther 100/140 erhält man reines 1,2,3,5-Tetraphenyl-benzol.

Ausbeute: 300 mg (8%)

11.) 1,3-Di-(p-methoxyphenyl)-5-phenyl-benzol. (54)

4,7 g (10 mMol) 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenyl-thiapyrylium-fluoborat werden analog der entsprechenden vorhergehenden Vorschrift in 50 ml Nitromethan und 100 ml tert.-Butanol suspendiert und mit 20 ml einer 1 m Kalium-tert. Butylat-Lösung versetzt. Man kocht anschließend zwei Stunden am Rückfluß, engt ein und zieht den Rückstand mit Benzol aus. Die Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktiv.St.I, neutr.) in Benzol/Chloroform 10/1, liefert ein Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus Isopropanol bei 134° schmilzt. Der Mischschmelzpunkt mit authentischem 1,3-Di-(p-methoxyphenyl)-5-phenyl-benzol zeigt keine Depression.

Ausbeute: 180 mg (5%)

12.) 1,3-Di-(p-methoxyphenyl)-2,5-di-phenyl-benzol. (63)

4,7 g (10 mMol) 2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenyl-thiapyrylium-fluoborat und 5,5 g (40 mMol) Phenylnitromethan in 100 ml tert.-Butanol werden bei Zimmertemperatur und unter Rühren mit 20 ml einer 1 m Kalium-tert.-Butylat-Lösung versetzt. Man kocht zwei Stunden am Rückfluß, wobei das Thiapyryliumsalz in Lösung geht und der Kolbeninhalt tief dunkel wird.

Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt und der Rückstand mit Benzol ausgezogen. Die benzolische Lösung wird dreimal mit 2n Schwefelsäure, dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wird eingeeengt und an Aluminiumoxid (Aktiv. St.I, neutr.) zunächst in Benzol/Chloroform 10/1, dann in Benzol chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus Isopropanol erhält man farbloses 1,3-Di-(p-methoxyphenyl)-2,5-diphenyl-benzol.

Ausbeute: 100 mg (2,3%)

Fp. 214°

13.) Vergleichssubstanz 1,3-Di-(p-methoxyphenyl)-2,5-di-phenyl-benzol. (63)

a.) 1,5 Dioxo-1,4-diphenyl-3,5-di-(p-methoxyphenyl)-pentan. (55)

4,5 g (20 mMol) Benzyl-p-methoxyphenyl-ke-ton in 40ml Methanol werden mit 10 ml einer 1m Natrium-methylat-Lösung versetzt. Zu der schwach gelb gefärbten Lösung gibt man auf einmal 4,7 g (20 mMol) p-Methoxybenzal-acetophenon in 60 ml Methanol und kocht die Mischung dreißig Minuten am Rückfluß. Beim Erkalten fällt das farblose Diketon aus.

Ausbeute: 7,7 g (83%)

Fp. 160°

b.) 2,5-Diphenyl-4,6-di-(p-methoxyphenyl)-pyrylium-fluoborat: (55)

2,6 g (10 mMol) reines Triphenylcarbinol werden unter Erwärmen in 30 ml Acetanhydrid gelöst. Unter Rühren tropft man vorsichtig 4,2 ml wässrige HBF_4 ($d=1,22$) zu. Dabei muß die Temperatur zwischen 15 und 25° gehalten werden. Unter 15° läuft die Reaktion nicht vollständig ab. Über 25° kann das Acetanhydrid in unkontrollierbarer Weise hydrolieren. Zur rotgelben Lösung des Triphenyl-methyl-fluoborates gibt man auf einmal 4,6 g (10 mMol) 1,5-Dioxo-1,4-diphenyl-3,5-di-(p-methoxyphenyl)-pentan und kocht dreißig Minuten am Rückfluß. Dabei färbt sich die Lösung grünlich-gelb und die für Pyryliumsalze charakteristische Fluoreszenz tritt auf. Schließlich fällt man das tiefrote Pyryliumsalz mit Diäthyläther, saugt ab, löst es in Aceton und fällt wieder mit Äther.

Ausbeute: 4,2 g (80%)

c.) 1,4-Diphenyl-3,5-di-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol. (67)

Nach der allgemeinen Vorschrift für die Nitromethankondensation erhält man aus 5,3 g (10 mMol) 2,5-Diphenyl-4,6-di-(p-methoxyphenyl)-pyrylium-fluoborat das entsprechende Nitrobenzolderivat.

Ausbeute: 3,5 g (71%)

Fp. 166°

d.) 1,4-Diphenyl-3,5-di-(p-methoxyphenyl)-anilin. (5)

In einer Mikrohydrierapparatur erhält man aus 2,5 g (5 mMol) 1,4-Diphenyl-3,5-di-(p-methoxyphenyl)-nitrobenzol in 60 ml Dioxan mit Rainey-Nickel als Katalysator das Amin.

Ausbeute: 2,2 g (96%)

Fp. 197°

e.) 1,3 Di-(p-methoxyphenyl)-2,5-diphenyl-benzol. (63)

2 g (30 mMol) NaNO_2 werden in kleinen Portionen in 4 ml 96%iger H_2SO_4 bei -5 bis 0° gerührt. Dazu gibt man langsam eine Mischung von 4,5 g (10 mMol) 1,4-Diphenyl-3,5-di-(p-methoxyphenyl)-anilin. in 4 ml 96% H_2SO_4 und achtet darauf, daß die Temperatur immer unter 5° bleibt.

Man rührt sechs Stunden im Eisbad und gibt danach vorsichtig eine Mischung von 6,5 g 50% H_3PO_2 (0,1 Mol) und 40 g Eis zu. Man rührt weitere drei Stunden im Eisbad und über Nacht bei Zimmertemperatur. Schließlich wird das Reaktionsgemisch mehrmals mit Diäthyläther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet, eingeengt und der Rückstand an Aluminiumoxid (Aktiv.St.I,neutr.) in Benzol chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus Isopropanol erhält man das reine Benzolderivat.

Ausbeute: 1,9 g (43%)

Sp. 215°

14.) 1,3-Di-methyl-5-mercaptomethyl-benzol. (56)

3 g (10 mMol) 2,6-Dimethyl-4-mercaptomethyl-thiapyrylium-jodid werden in 50 ml absolutem tert. Butanol mit einem Überschuß von Nitromethan suspendiert. Unter Rühren tropft man bei Zimmertemperatur 20 ml einer 1M Kalium-tert. Butylat-Lösung in tert. Butanol zu und kocht anschließend zwei Stunden am Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wird am Rotavapor eingeengt und der Rückstand mehrmals mit Chloroform ausgezogen.

Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende, zähe, dunkle Öl im Vakuum destilliert.

Bei 24 Torr und 126° gehen 230 mg 1,5-Dimethyl-3-mercaptomethyl-benzol über. Das sind 15% d.Th.

56 ist mit dem in der Literatur³⁰⁾ beschriebenen 1,5-Dimethyl-3-mercaptomethyl-benzol identisch.

LITERATUR

- 1) K.Dimroth, W.Kinzebach, M.Soyka, Chem.Ber. 99, 2351 (1966)
- 2) W.Kinzebach, Dissertation Marburg (1964)
- 3) E.E.Schweizer, W.E.Parham, J.Am.Chem.Soc. 82, 4085 (1960)
- 4) J.Strating et al.Angew.Chem. 74, 465 (1962)
- 5) M.W.Wagner et al.Recuil 80, 740 (1962)
- 6) E.Vogel et al.Angew.Chem. 76, 535 (1964)
- 7) G.Scott, J.Am.Chem.Soc. 75, 6332 (1953)
- 8) K.Dimroth u.G.Lenke, Chem.Ber.89, 2608 (1956)
- 9) K.Dimroth u.H.Freyschlag, Chem.Ber. 90, 1623 (1957)
- 10) E.D.Bergmann, J.org.Chem. 25, 828 (1960)
- 11) W.E.Parham u.R.Koncos, J.Am.Chem.Soc. 83, 4034 (1961)
- 12) W.v.E.Doering u.A.K.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 76, 6162 (1954)
- 13) L.J.Bellamy, IR-Spektren u.Chem.Konstit. (Darmstadt 1966)
- 14) Methoden der org.Chem.IX (Houben-Weyl) Stuttgart 1955
- 15) E.Molenaar u.J.Strating, Tetrahedron Letters 33, 2941 (1965)
- 16) R.Wizinger u.P.Ulrich, Helv.Chim.Acta 39, 207 (1956)
- 17) G.Traverso, Ann.Chim. (Rom) 46, 821 (1956)
- 18) J.Degani et al.Gazz.chim.ital. 94, 203 (1964)
- 19) R.Pettit, Tetrahedron Letters 1960, Nr.23,11
- 20) Belg.623, 972 C.A. 63, 10102d (1965)
- 21) H.Behringer u.A.Grimm, Ann.682, 188 (1965)
- 22) G.Traverso, Ann.Chim. (Rom) 46, 821 (1956)
- 23) A.J.Tolmacev, Chim.geterocikl.Soed. 1966, 183
- 24) J.Koutecký, Coll.Czech.Chem.Com. 24, 1608 (1959)
- 25) G.Mutz, Diplomarb. Marburg 1958
- 26) K.Dimroth u.K.H.Wolf, Never Methods of Prep.Org.Chem. Bd.III, New York 1964, 357 ff.
- 27) P.A.Valton, J.Chem.Soc. 127, 41 (1925)
- 28) W.Schneider, G.Gramms, Chem.Ber. 69, 2555 (1936)

- 29) G. Pfister-Guillonzo u. N. Lozic'h, Bull. de la Soc. chim. de France, 31,2, 3254 (1964)
- 30) K. v. Auwers u. W. Thies, Chem. Ber. 53, 2297 (1920)
- 31) H. Wache, Dissertation Marburg 1964
- 32) H. Kroke, Dissertation Marburg 1962
- 33) M. Siemiatycki u. R. Fugnitto, Bull. Soc. Chim. France 1961, 538
- 34) N. Kornblum, J. Am. Chem. Soc. 74, 3074 (1952)
- 35) F. Seel, Angew. Chem. 68, 272 (1956)

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. K. D i m r o t h

danke ich sehr herzlich für seine freundliche
Anteilnahme bei der Anfertigung dieser
Arbeit und für seine mir stets erwiesene
großzügige Förderung und Unterstützung.

LEBENS LAUF

Am 30.8.1938 wurde ich als Sohn des Landwirts Franz Soyka und dessen Ehefrau Helene, geb. Nowosadtko in Jürgen, Kreis Treuburg in Ostpreußen geboren. Durch die Kriegsereignisse bedingt, besuchte ich von 1945 bis 1947 die Lagerschule Flugplatz Knivholt in Dänemark, danach die Volksschule in Ernsthausen, Kreis Frankenberg. Seit Ostern 1949 war ich Schüler des Edertalgymnasiums in Frankenberg, wo ich am 4.März 1958 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1958/59 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität in Marburg. Dort bestand ich am 24./26.7.1961 die Diplomchemiker-Vorprüfung und am 17.12.1963 die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Zwischendurch studierte ich im Sommersemester 1962 an der Freien Universität Berlin.

Ab Januar 1965 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft am Chemischen Institut der Universität Marburg tätig. Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1964 bis Dezember 1966 unter der Anleitung von Herrn Professor Dr.K.Dimroth angefertigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Broser, Dimroth, Eichler, Gollwitzer, Hafner, Huster, Kautzky, Kirmse, Kirsch, Pfeil, Mahr, Mannecke, Musso, Schmid, Schmidt, Schütte, Starke, Walcher.

